

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 3月23日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-084139

出 願 人
Applicant(s):

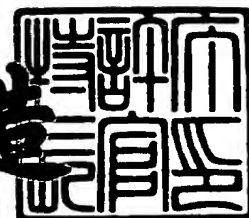
藤 嶋 昭
光陽電気工事株式会社



2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3080117

【書類名】 特許願

【整理番号】 KOY00102

【提出日】 平成13年 3月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/00
C03C 17/00

【発明の名称】 光反応性部材、光透過性部材および装飾品

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 7 1 0 番地 5

【氏名】 藤嶋 昭

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市喜平町 2 丁目 8 番地 3 - 5 0 4

【氏名】 立間 徹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都豊島区池袋本町 3 丁目 2 1 番地 1 5

【氏名】 大古 善久

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県宇都宮市宝木町 2 丁目 8 8 0 番地 光陽電気工事
株式会社内

【氏名】 齋藤 修一

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県宇都宮市宝木町 2 丁目 8 8 0 番地 光陽電気工事
株式会社内

【氏名】 柏崎 勝久

【特許出願人】

【識別番号】 591115936

【氏名又は名称】 藤嶋 昭

【特許出願人】

【識別番号】 591237917

【氏名又は名称】 光陽電気工事株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097490

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100113354

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 総

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082578

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光反応性部材、光透過性部材および装飾品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体、および前記光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有しており、還元時に陽イオンの存在下に結晶構造が変化する酸化還元材料を備えており、光照射時には前記光励起半導体からの電子が前記酸化還元材料に供給されることで前記酸化還元材料が還元され、この酸化還元材料の結晶構造が変化することを特徴とする、光反応性部材。

【請求項 2】 前記酸化還元材料がエレクトロクロミック材料であることを特徴とする、請求項 1 記載の部材。

【請求項 3】 前記酸化還元材料が、前記還元時にタングステンブロンズ構造の結晶構造をとる酸化物半導体であることを特徴とする、請求項 1 記載の部材。

【請求項 4】 基体と、この基体上に設けられた前記酸化還元材料からなる電子貯蔵層と、前記基体上に設けられた前記光励起半導体からなる半導体層とを備えていることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 5】 基体と、この基体上に設けられた前記酸化還元材料からなる電子貯蔵層と、この電子貯蔵層上に設けられた、前記光励起半導体からなる多孔質の半導体層とを備えていることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 6】 前記エレクトロクロミック材料からなる粉末と前記光励起半導体からなる粉末との成形体を備えることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 7】 陽イオン伝導体を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 8】 前記陽イオン伝導体を実質的に水に不溶性であることを特徴とする、請求項 7 記載の部材。

【請求項 9】 気相中で使用されることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 1 0】 光照射時に前記酸化還元材料の可視光反射率が変化することを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 1 1】 光強度に応じた前記酸化還元材料の物性の変化から前記光強度を検知することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 1 2】 湿度に応じた前記酸化還元材料の物性の変化から前記湿度を検知することを特徴とする、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一つの請求項に記載の部材。

【請求項 1 3】 光透過性物質からなる本体と、前記本体と一体化された、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一つの請求項に記載の光反応性部材を備えていることを特徴とする、光透過性部材。

【請求項 1 4】 窓であることを特徴とする、請求項 1 3 記載の光透過性部材。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一つの請求項に記載の光反応性部材を備えていることを特徴とする、装飾品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光により結晶構造が変化する光反応性部材、光透過性部材および装飾品に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

金属は非常に優れた構造材料であるが、錆による劣化という短所をもつ。金属の錆を防止するための防食塗料として酸化チタンが知られている。特開平 1 1 - 7 1 6 8 4 号公報においては、チタン酸化物被膜を形成したステンレス鋼材において、光源の乏しい状態では腐食が進行すると記載されている。そして、この問題点を解決するために、チタン酸化物を含有する表面被膜とステンレス鋼材との中間に中間膜を設け、中間膜は、鉄、バナジウム、銅を含有するチタン酸化物被膜とした。これによって、鉄、バナジウム、銅の価数は、光照射時には低くなり（還元され）、光遮断時には高くなる（酸化される）。従って、光遮断時には鉄

、銅、バナジウムから電子が発生し、この電子がステンレス鋼材に注入され、防食効果が持続するものと主張されている。

【0003】

一方、酸化タングステンは、電気化学的に還元すると、電子とプロトンとを取り込んでタングステンブロンズ構造に変化し、変色することが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、酸化タングステンに対して例えば太陽光を照射しても、このような結晶構造の変化はほとんど起こらず、視覚的に容易に判別し得るほどの変色をもたらすことはできない。

【0005】

本発明の課題は、光エネルギーを利用することで高い効率で結晶構造変化を引き起こし得るような、光反応性部材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体、および光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有しており、還元時に陽イオンの存在下に結晶構造が変化する酸化還元材料を備えており、光照射時には光励起半導体からの電子を酸化還元材料に供給して酸化還元材料を還元すると共にこの酸化還元材料の結晶構造が変化することを特徴とする、光反応性部材に係る。

【0007】

最初に、図1(a)、(b)の模式図を参照しつつ、本発明の原理を説明する。ただし、図1においては、半導体と酸化還元材料（例えばエレクトロクロミック材料：EC材料）との間に金属が介在している場合について説明する。図1(a)に示すように、光照射時には、光励起半導体が基底準位から伝導帯に励起される。この伝導帯の電位は、金属材料の腐食電位よりも負であるものとする。半導体中で生成した電子は、金属材料へと移動し、金属材料を還元し、金属材料の電位をその腐食電位よりも負に維持する。これと共に、金属材料からの電子が酸化還元材料（例えばEC材料）へと移動する。酸化還元材料は、この電子を取り

込み、外部から陽イオンを取り込んで結晶構造の変化を引き起し、電子および陽イオンを貯蔵する。

【0008】

光の照射を停止すると、図1(b)に示すように、半導体の電位は正の方向に移動する。この際、酸化還元材料が酸化され、酸化還元材料から電子とプロトンとが金属材料や外部の酸素へと移行し、酸化還元材料の結晶構造が元に戻る。こうした酸化還元材料の結晶構造変化は、特に外部から電圧を加えることなしに引き起こされるし、また繰り返し引き起こすことが可能である。この結果、酸化還元材料の結晶構造の変化を検出し、利用することが可能である。

【0009】

例えば、酸化還元材料の結晶構造変化は、次のような物理化学的变化を伴うことがある。

- (1) 光の反射率、例えば可視光の反射率が上昇あるいは下降する。
- (2) 光の反射率の周波数分布が変化し、着色する。
- (3) 光照射時に電気抵抗値が変化する。

【0010】

なお、図1(a)の模式図においては、半導体中で生成した電子が、いったん金属材料中に入り、金属材料から酸化還元材料へと電子が移行している。しかし、半導体からの電子を、金属材料を介在させることなく、酸化還元材料へと直接に注入することも可能である。

【0011】

光励起半導体は、光照射時に電子を生成する半導体である。具体的には、TiO₂、SrTiO₂、Fe₂O₃、CdS、CdSe、ZrO₂、GaP、SiC、Si、Nb₂O₅、ZnO、WO₃、SnO₂などが挙げられるが、TiO₂、SrTiO₃、SiC が特に好ましい。

【0012】

また、光照射時とは、光励起半導体が電子を生成するような光を照射している場合を言い、光励起半導体が電子を生成しないような光は、このとき照射していてもよく、照射していなくともよい。また、非照射時とは、光励起半導体が電子を生成するような光を照射していない場合を言い、光励起半導体が電子を生成し

ないような光は、このとき照射していてもよく、照射していなくともよい。

【0013】

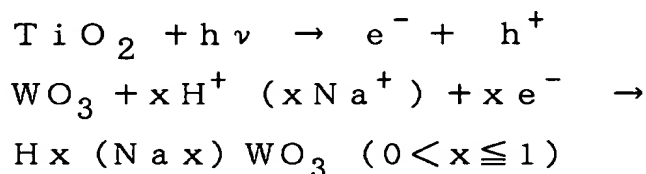
エレクトロクロミック材料は、還元性条件下においては、プロトンなどの存在下に還元され、電子とプロトンとを取り込んでブロンズ構造を形成する。そして、酸化性条件下では、電子を放出し、もとの結晶構造に戻る。この酸化－還元反応は可逆的である。そして、この酸化－還元反応に伴い、特定の色を発色する性質を有している。こうした材料としては、具体的には、遷移金属酸化物である、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 IrO_x 、 TiO_2 、 NiO_x 、 Cr_2O_3 、 WO_3-MoO_3 を挙げることができる。エレクトロクロミック材料としては、完全発色型の材料が特に好ましく、 WO_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3-MoO_3 が特に好ましい。

【0014】

特に好適な実施形態においては、エレクトロクロミック材料は、還元性条件下においてタングステンブロンズ構造を形成する材料である。この化合物は、タングステンブロンズ (H_xWO_3) ($0 < x \leq 1$) と同様の構造を有する不定形化合物である。 x が約 1 のときに青銅 (ブロンズ) 色をもつ。タングステンブロンズ構造の化合物は極めて多く見出されている。一般式 $A_xB_yO_z$ としたとき、 A は H 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 Cu 、 Sn 、 Pb などのイオンである。 B は Mo 、 Nb 、 Re 、 Ti 、 V などのイオンである。

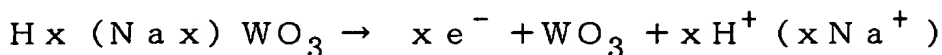
【0015】

以下、酸化チタン (光励起半導体) と、酸化タングステン (エレクトロクロミック材料) との組み合わせを利用した場合について、更に具体的に説明する。気相中、液相中において、光照射下で、 TiO_2 の強い還元力により WO_3 を還元させる (ブロンズ化)。 WO_3 はレモン色であるが、タングステンブロンズになると青くなり、可視光の反射率は全体として低くなる。酸化タングステン単体では、このような変色はほとんど起こらない。この際の反応式は以下のとおりである。



【0016】

暗状態になると、 WO_3 が自然酸化し、電子とプロトンとを放出する。この際の反応式は以下のとおりである。



【0017】

光励起半導体と酸化還元材料との位置関係や各構成は、特に限定されない。しかし、光励起半導体は、少なくとも光照射可能な位置になければならない。また、酸化還元材料は、陽イオンを何らかの形で取り込み可能な位置にある必要があり、陽イオン源に接触していることが好ましい。陽イオンとしては、プロトンの他、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、Cu、Sn、Pb等の遷移金属のイオンが挙げられる。特にタングステンブロンズ構造の陽イオン部分を置換可能な金属元素、あるいはプロトンが好ましい。プロトン源としては、雰囲気中の水分、水、水分を含有する流体、水分を含有する固体、水分を含有するゲル、ゾル、スラリーが挙げられる。また、金属陽イオン源としては、前記水分中に溶解あるいは分散している金属化合物、例えば金属水酸化物、金属塩化物、金属硫酸塩、金属硝酸塩、金属リン酸塩等が挙げられる。

【0018】

具体的には、次の形態が好ましい。

(1) 基体上に、酸化還元材料からなる電子貯蔵層と、光励起半導体からなる半導体層とを設ける。この場合には、電子貯蔵層と半導体層とは、基体上で互いに重なり合わないことが好ましい。図2(a)はこの形態の一例である。金属材料などからなる基体11の表面上に、電子貯蔵層12と半導体層13とが交互に形成されており、各層12と13とは積層されていない。この場合には、基体11の材質は、できる限り導電性の高いものが好ましく、具体的にはITOガラス、 SnO_2 、ガラス、金属が好ましい。

【0019】

(2) 基体上に、電子貯蔵層と、電子貯蔵層上の多孔質の半導体層とを設ける。図2(b)はこの実施形態を示す。基体11上には、電子貯蔵層14が形成さ

れており、層 1 4 上に半導体層 1 5 が形成されている。半導体層 1 5 は多孔質であるので、電子貯蔵層 1 4 の表面は微視的には外部環境と接触する。

【 0 0 2 0 】

(3) エレクトロクロミック材料からなる粉末と、光励起半導体からなる粉末との成形体を、本発明の光反応性部材とする。成形体は熱処理してもよく、焼結させてもよい。あるいは、各粉末の混合物をバインダーによって固結させたものでよい。また、各粉末の混合物を加圧して得られた加圧成形体であってよい。図 2 (c) はこの形態に係る。基体 1 1 上には、酸化還元材料からなる粉末 1 6 と、光励起半導体からなる粉末 1 7 との混合物の成形体 1 8 が設けられている。なお、基体 1 1 は必ずしも必要ない。また、基体 1 1 上に成形体 1 8 を形成した後、基体 1 1 を成形体 1 8 から取り除くこともできる。

【 0 0 2 1 】

(2) (3) の形態、特に (3) の形態は、電子発生源と電子貯蔵源が微視的に見て接近しているので、電子貯蔵効率が一層高いものと考えられる。特に酸化還元材料が外気等の気体に接触しており、液体に対して直接には接触していない場合には、酸化還元材料と光励起半導体との伝導距離が小さい点で (2) (3) の形態が好ましい。

【 0 0 2 2 】

(4) 第一の基体上に光励起半導体からなる半導体層を設け、第一の基体とは別体の第二の基体上に酸化還元材料を設け、この酸化還元材料と光励起半導体層とを電氣的に接続する。

【 0 0 2 3 】

半導体被膜は、例えば、ディップコート法、スプレー法、スプレーパイロリシス法、スピコート法、バーコート法、刷毛練り法、スパッタリング法、蒸着法によって形成できる。酸化還元材料の被膜は、例えばディップコート法、スプレー法、スプレーパイロリシス法、スピコート法、バーコート法、刷毛練り法、スパッタリング法、蒸着法によって形成できる。塗膜を 5 0 0 ℃以下の温度で加熱することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

好適な実施形態においては、以下のようにして膜を形成する。

(1) チタンアルコキシド、ビス(2, 4-ペンタンジオナト)チタンオキシドエタノール溶液(アセチルアセトンチタンオキシドエタノール溶液)などの有機金属化合物のゾルを、金属材料上に塗布し、熱分解させる。

(2) 金属酸化物の微粒子分散ゾルやスラリーを金属材料上に塗布し、加熱することで焼き付ける。金属微粒子の粒径は、1 nm~10 μmが好ましい。

(3) 溶射法、スパッタリング法などによって金属材料上に被膜を形成する。

【0025】

基体の材質は限定されず、金属バルク体であってよいし、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリルニトリル等のプラスチックであってよい。金属材料は限定はされないが、特にステンレス鋼、炭素鋼、金属メッキ鋼が好ましい。メッキの材質は、亜鉛、亜鉛-鉄、亜鉛-アルミニウム、アルミニウム、クロムなどを例示できる。

【0026】

基体として金属材料を使用した場合には、基体の表面には、本発明の酸素還元部材とは別に、防食被膜、特に犠牲防食被膜を形成することができる。こうした防食被膜の材質としては、公知のものをすべて利用できるが、以下のものが好ましい。油性塗料(油性ペイント): ニトロセルロースラッカー(クリヤラッカー、ラッカーエナメル、ハイソリッドラッカー、ホットラッカー、特殊ラッカー): 合成樹脂塗料(フタル酸樹脂塗料、アミノアルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、塩化ゴム樹脂塗料、水性塗料、珪素樹脂塗料、フッ素樹脂塗料): 特殊性能塗料(粉体塗料、電着塗料、ビニルゾル塗料、非水ディスパージョン塗料、紫外線硬化塗料、電子線硬化塗料): 特殊外観塗料(メタリック塗料、多彩模様塗料)。

【0027】

酸化還元材料が、液相、特には水か水分含有流体に接触している場合には、水分のプロトンや、水分に溶解、分散している無機化合物からの陽イオンが酸化還元材料へと供給され易い。しかし、この酸化還元材料が気相中に存在し、液相に

接触していない場合には、プロトンや他の金属陽イオンを酸化還元材料へと供給することが難しい。この場合には、主として雰囲気中の水分がプロトンの主要な供給源となる。紫外線の強度が同じであっても、湿度が低くなると、プロトンが供給されにくく、変色が生じにくく、あるいは変色の度合いが少なくなる。また、湿度が高くなると、変色の度合いが大きくなる。従って、本発明の部材は、光強度がほぼ一定な条件下においては、湿度センサーとしても利用可能である。

【0028】

ただし、本発明の部材を光強度センサーとして利用する場合や、光強度に応じて変色する光変色部材として使用する場合には、酸化還元材料の物性変化が、気相の湿度の影響を受けにくいようにすることが好ましい。また、低湿度環境下においても、変色等の物性変化には十分な量の陽イオンが酸化還元材料へと供給されるようにすることが好ましい。

【0029】

こうした観点からは、次の対策をとることができる。

- (1) 溶液、例えば水溶液を、本発明部材の近傍に設置し、あるいは供給できるようにする。
- (2) 本発明部材の周囲雰囲気の湿度を一定に保つような系を組み込む。例えば湿度調整装置の中に本発明部材を収容する。あるいは除湿装置や加湿器を本発明部材の近傍に設置する。
- (3) 膜表面および膜内のイオン伝導性を向上させる目的で、本発明部材中に陽イオン伝導体を包含する。こうした陽イオン伝導体は、光励起半導体および酸化還元材料の表面を被覆する膜をなしてよく、あるいは、光励起半導体の中、あるいは酸化還元材料の中に含有させることができる。

【0030】陽イオン伝導体としては、陽イオン伝導性を向上できるものがあれば殆どのものを使用できる。しかし、耐水性を有する物質が好ましく、あるいは水と反応して水和物を生成し、本発明の部材に残留するような物質が好ましい。こうした物質としては、例えばヘテロポリ酸結晶が好ましい。ヘテロポリ酸結晶は、プロトン伝導体として知られており、例えばケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、モリブドピロリン酸、モリ

ブドバナジン酸、モリブド亜リン酸などが挙げられる。

【0031】

本発明の部材は、光透過性物質からなる光透過性部材に対して適用することによって、光強度、特に紫外線強度に応じて変色するような光透過性部材を提供できる。こうした光透過性部材としては、自動車の窓、建造物の窓、サングラスのレンズ、眼鏡のレンズ、コンタクトレンズ、時計の表示窓などを例示できるが、これらには限定されない。

【0032】

また、本発明の光強度センサーの用途も限定されず、例えば建造物の外壁、自動車の塗装面上などに取り付けることができる。また、人間の身体装着物に本発明の光強度センサーを取り付けることによって、例えば紫外線の強度を視認可能とすることができる。また、本発明の紫外線強度センサーを家畜に取り付けることによって、家畜に太陽光から照射される紫外線の強度を視認可能とすることができる。

【0033】 また、本発明の部材は、装飾品に利用できる。この装飾品用の部材は、酸化還元材料が反応する光、例えば紫外線や赤外線強度に応じて可視光吸収スペクトルが変化するもの、つまり変色するものであることが好ましい。本発明の部材を装飾品の表面に取り付けて被覆することによって、装飾品が光強度に応じて変色するようにできる。こうした装飾品としては、宝石、宝石取り付け用の基体、ネックレス、イヤリング等の身体装飾物、靴、バッグ等の身体装飾物を例示できる。また、装飾品の全体を本発明の部材によって構成し、人工宝石とすることもできる。

【0034】

【実施例】（製造例1）

図2（a）に示すセパレート型の酸素還元部材を製造した。具体的には、ITOガラス基板11の主面を2つの等面積の領域に区分した。そしてこの一方の領域上に0.05Mのビス-2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド（アセチルアセトンオキシド）のエタノール溶液300mlを原料とし、スプレーパイロリシス法により成膜した。成膜温度は300℃であった。次いで、基板の他方の領

域に WO_3 の微粒子（粒径500nm）をシリカバインダー（「NDC-100A」日本曹達株式会社製）中に0.116g/mlの割合で分散した分散液をスピコーティング法によって塗布し、成膜し、塗膜を200℃30分間焼成した。

【0035】

（製造例2）

図2（c）に示すミックス型の酸素還元部材を製造した。具体的には、0.05Mのビス-2,4-ペンタンジオナトチタンオキシド（アセチルアセトンオキシド）のエタノール溶液200ml中に、 WO_3 微粒子（粒径500nm）0.232gを混入させ、攪拌、分散させて分散液を得た。ITOガラス基板11の主面上にこの分散液をコーティングし、スプレーパイロリシス法により成膜した。成膜温度は300℃であった。なお、 WO_3 の結晶系は斜方晶系結晶であり、レモン色であるが、膜にした場合は、粒径および膜厚によっては白色、透明な膜もできる。

【0036】

（比較例の試料の製造）

WO_3 の微粒子（粒径500nm）をシリカバインダー（「NDC-100A」日本曹達株式会社製）中に0.116g/mlの割合で分散した分散液を導電性ガラス（ITO）上にコーティングし、200℃で30分間焼成した。

【0037】

（実験A：蒸留水中での WO_3 、 TiO_2 - WO_3 の紫外線照射による反射率変化）

pH7の蒸留水中に、比較例および製造例1、2の各試料を浸漬した。水銀キセノン灯（波長360nm：光強度10mW/cm²：「LA-200UV」林時計工業製）を用いて紫外線を照射し、各試料の反射率の変化を測定した。反射率測定機としては、「handy-color-COLORIMETER」（米国のBYK-GARDNER社製）を使用した。この結果を図3、図4、図5に示す。各図においては、紫外線（UV）照射前および照射中（照射後）の各反射率を示した。

【0038】

この結果、図 3 に示すように、比較例の試料においては、紫外線照射時にも反射率がほとんど変化しなかった。製造例 1 の試料の場合は、図 4 に示すように、紫外線照射時に著しい反射率低下が見られ、かつ各波長に対する反射率の分布も変化し、変色していることが分かる。製造例 2 の試料の場合は、図 5 に示すように、紫外線照射時に更に著しい反射率低下が見られ、かつ変色の度合いも一層大きいことが分かる。

【 0 0 3 9 】

(実験 B : 気相中での WO_3 および $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ の紫外線照射による反射率変化)

実験 A と同様にして各例の試料の反射率変化を測定した。ただし、実験 A とは異なり、蒸留水は使用せず、各試料を湿度 1 0 0 % の大気中に設置した (気相)

【 0 0 4 0 】

この結果、図 6 に示すように、比較例の試料においては、紫外線照射時にも反射率がほとんど変化しなかった。製造例 1 の試料の場合は、図 7 に示すように、紫外線照射時に若干の反射率低下が見られたが、図 4 に示した液相の場合と比べると反射率変化は小さかった。製造例 2 の試料の場合は、図 8 に示すように、紫外線照射時に更に著しい反射率低下が見られ、かつ変色の度合いも一層大きいことが分かる。このように、図 2 (c) に例示したような、光励起半導体の粉末と酸化還元材料の粉末との成形体を利用した場合には、気相においても酸化還元材料にきわめて高度の構造変化が見られた。この理由は、半導体と酸化還元材料とが微視的に見て接近していることから電子の受け渡しが容易であり、かつ雰囲気中の水分を利用しやすいためと思われる。

【 0 0 4 1 】

(実験 C : WO_3 における充電量と着色量の関係)

製造例 1 のセパレートタイプの試料を使用し、充電量と着色量との関係を調べた。具体的には、試料を 3 重量 % NaCl 水溶液 (pH 5) 中に浸漬した。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。そして、前記水銀-キセノン灯を使用し、紫外線照射下において電位変化を測定し

た。充電量と反射率との関係を図 9 に示す。この結果から分かるように、 WO_3 における充電量と着色量は比例関係にあることが確認できた。

【0042】

(実験 D : NaCl 水溶液中における $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ への紫外線照射時および照射後の電位変化)

pH 5 の 3 重量%の NaCl 水溶液中に、製造例 1、2 の各試料を浸漬した。参照極として銀・塩化銀電極を使用し、対極として白金ワイヤー電極を使用した。そして、前記水銀-キセノン灯を使用し、紫外線照射下および非照射下において電位変化を測定し、結果を図 10 に示す。この結果から分かるように、 -0.4 V 近辺において、酸化チタンから WO_3 への電子の移動により、 WO_3 のタングステンブロンズ化が生ずる。そして、紫外線の照射を止めると、タングステンブロンズの自然酸化が進行し、 -0.2 V 近辺において電位変化のほとんどない平衡領域が存在している。

【0043】

(実験 E : 気相中における紫外線照射前後の反射率の変化)

製造例 2 のミックス型の試料を使用した。相対湿度 100 % の大気中で、前記水銀-キセノン灯を用いて紫外線を照射し、 WO_3 の反射率の変化を測定した。反射率測定機としては、「handy-color-COLORIMETER」(米国の BYK-GARDNER 社製)を使用した。この結果を図 11 に示す。この結果、紫外線照射時に WO_3

の反射率が変化しており、タングステンブロンズ構造に変化していることが確認された。また、本実験においては、気相中において繰り返し着色および脱色できることを確認した。

【0044】

(実験 F : $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ における紫外線強度と反射率との関係 (気相))

製造例 2 のミックスタイプの試料を使用し、実験 E と同様にして紫外線を照射し、反射率を測定した。ただし、紫外線照射時間を 5 分間とし、照射直後の着色量を測定し、この結果を図 12 に示した。紫外線強度が小さい場合は変色量が小さく、紫外線強度が大きい場合には変色量も大きくなることが分かる。

【0045】

(実験G: TiO_2 - WO_3 における湿度と反射率との関係(気相))

製造例2のミックスタイプの試料を使用し、実験Eと同様にして紫外線を照射し、反射率を測定した。紫外線照射時間は20分間とした。雰囲気は大気とし、その湿度は0、25、50または100%とした。この結果を図13に示す。湿度が低い場合、膜のイオン伝導性が低い為、 TiO_2 からの電子によって WO_3 を十分に還元できず、着色量が低い。湿度が高くなると、着色が促進される。

【0046】

(実験H: NaCl 、ケイタングステン酸による表面処理前、表面処理後およびリンス後における着色量の変化)

実験Gと同様にして製造例2の試料の紫外線照射直後の着色量を測定した。ただし、相対湿度は、0、25、50、100%に変更した。表面処理前のデータを、図14、図15において各相対湿度について最も左側に示す。

【0047】

次いで、各試料を、 NaCl またはケイタングステン酸によって表面処理し、処理後の紫外線照射直後の着色量を測定し、各相対湿度について真ん中に示した。ただし、 NaCl 処理の際には、2重量% NaCl -エタノール-水混合溶液(エタノール70%)を作製し、この溶液を試料上にキャスト($10\mu\text{l}/\text{cm}^2$)し、乾燥機にて100℃で30分間乾燥した。試料表面に白く NaCl 膜が生成した。ケイタングステン酸処理の際には、2重量%ケイタングステン酸-エタノール-水混合溶液(エタノール70%)を作製し、この溶液を試料上にキャスト($10\mu\text{l}/\text{cm}^2$)し、乾燥機にて100℃で30分間乾燥した。試料表面に白くケイタングステン酸膜が生成した。また、処理後の各試料をリンスし、リンス後の各試料について上記の測定を行った。

【0048】

図14、図15から分かるように、 NaCl 処理、ヘテロポリ酸処理した各試料は、いずれも湿度による変色量の変動が少なくなっている。また、図14に示すように、 NaCl をリンスした後にば、 NaCl 膜が殆ど洗い流されてしまうために、湿度による変色量の変動が再び大きくなっている。しかし、ヘテロポリ酸膜は、リンス後も殆ど洗い流されないため、図15に示すように、湿度による

変色量の変動が抑制されている。

【0049】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、光エネルギーを利用することで高い効率で結晶構造変化を引き起こし得るような、光反応性部材を提供することである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)、(b)は、本発明の原理を説明するための模式図である。

【図2】 (a)、(b)、(c)は、本発明の部材の一例を模式的に示す図である。

【図3】 蒸留水中での酸化タングステンの紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図4】 製造例1の試料の蒸留水中での紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図5】 製造例2の試料の蒸留水中での紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図6】 気相中での酸化タングステンの紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図7】 製造例1の試料の気相中での紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図8】 製造例2の試料の気相中での紫外線照射による反射率変化を示すグラフである。

【図9】 製造例1の試料において、酸化タングステンにおける充電量と着色量の関係を示すグラフである。

【図10】 NaCl水溶液中における、製造例1、2の各試料への紫外線照射時および照射後の電位変化を示すグラフである。

【図11】 製造例2の試料について、気相中における紫外線照射前後の反射率の変化を示すグラフである。

【図12】 製造例2の試料について、 $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ における紫外線強度と反射率との関係（気相）を示すグラフである。

【図 13】 製造例 2 の試料について、紫外線照射時の湿度と反射率との関係（気相）を示すグラフである。

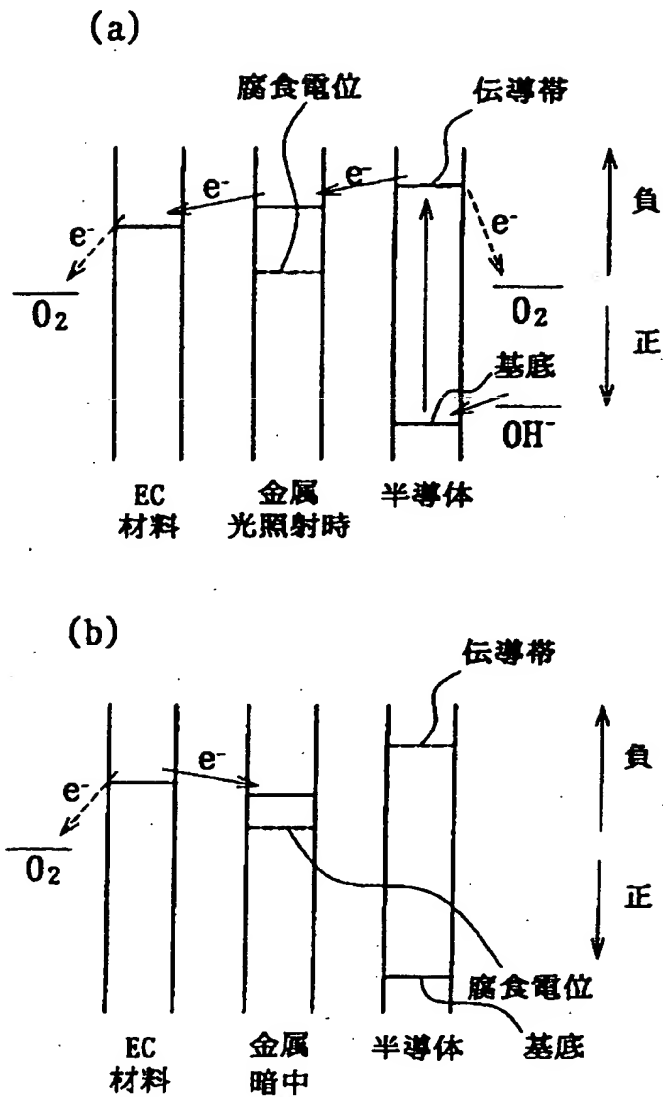
【図 14】 製造例 2 の試料について、NaCl による表面処理前、表面処理後およびリンス後における着色量の変化を示すグラフである。

【図 15】 製造例 2 の試料について、ケイタングステン酸による表面処理前、表面処理後およびリンス後における着色量の変化を示すグラフである。

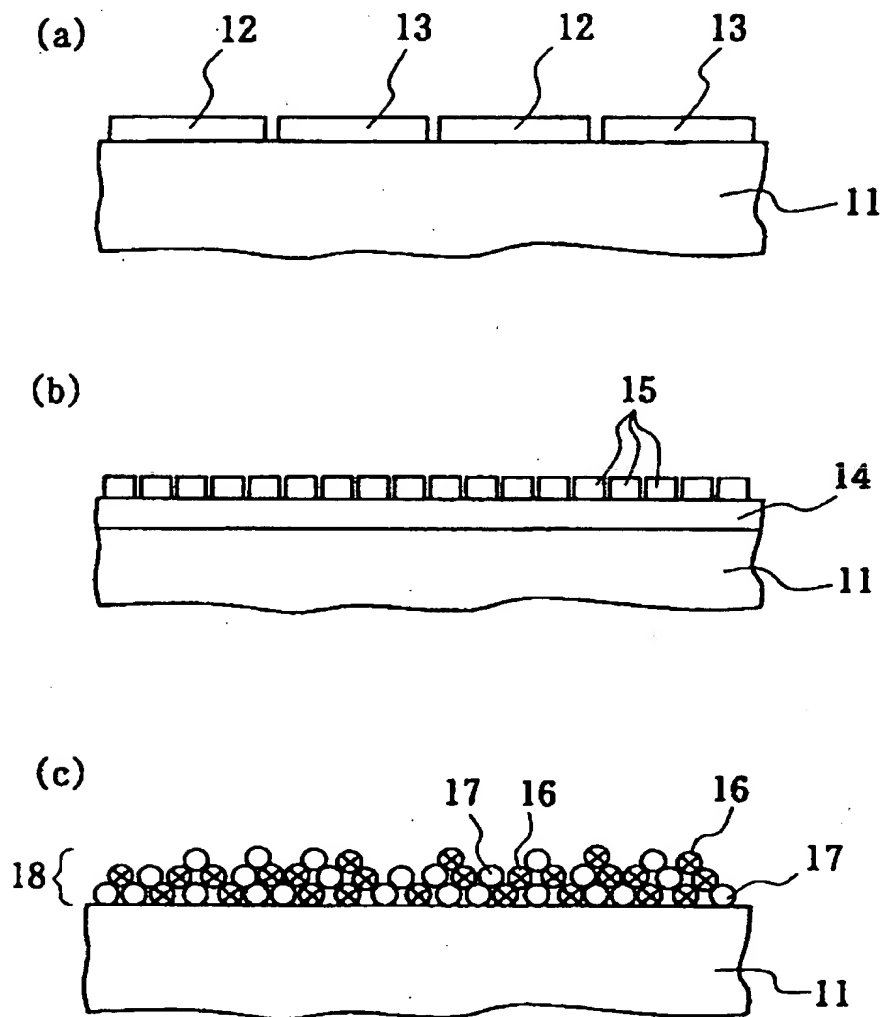
【符号の説明】 11 基体 12、14 電子貯蔵層 13、15
半導体層 16 酸化還元材料からなる粉末 17 光励起半導
体からなる粉末 16 混合物の成形体

【書類名】 図面

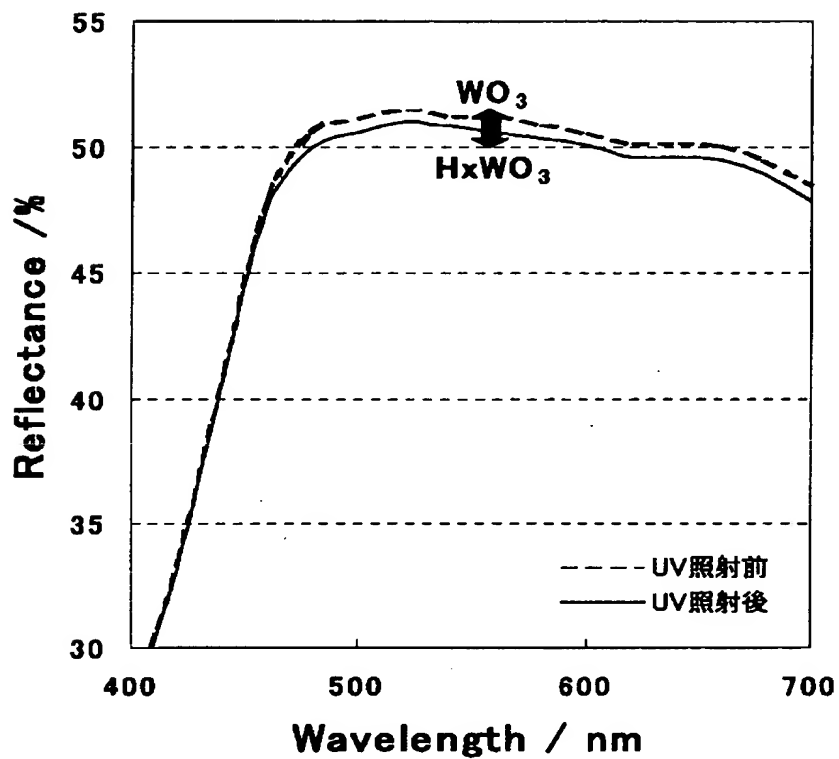
【図 1】



【図 2】

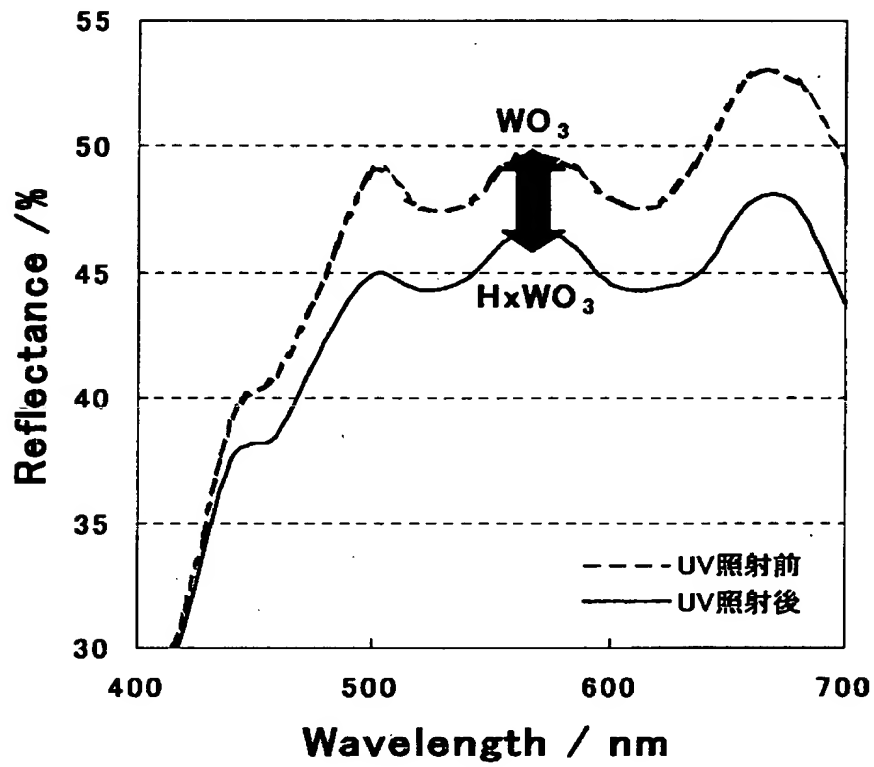


【図 3】



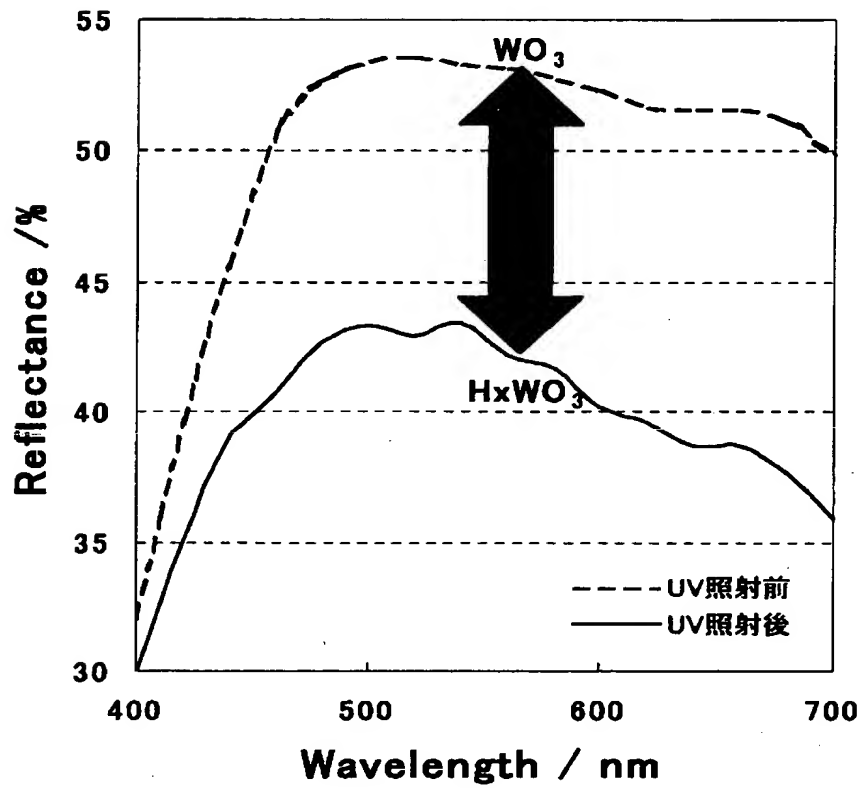
蒸留水中における WO₃ の紫外線照射による反射率変化

【図4】



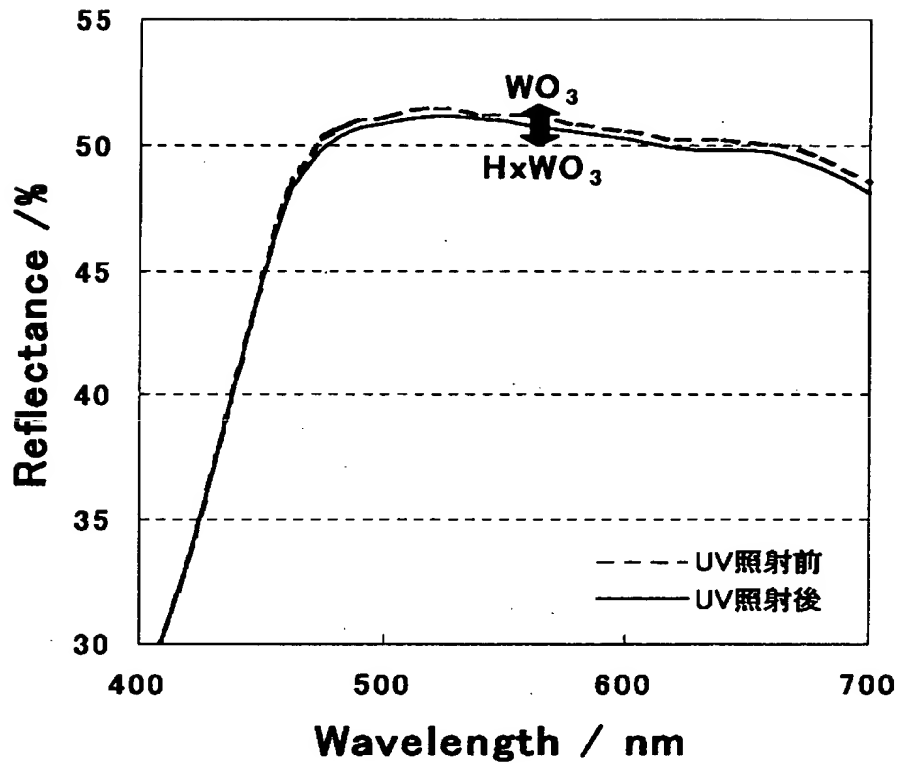
蒸留水中における $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ の紫外線照射による反射率変化 (セパレート型)

【図 5】



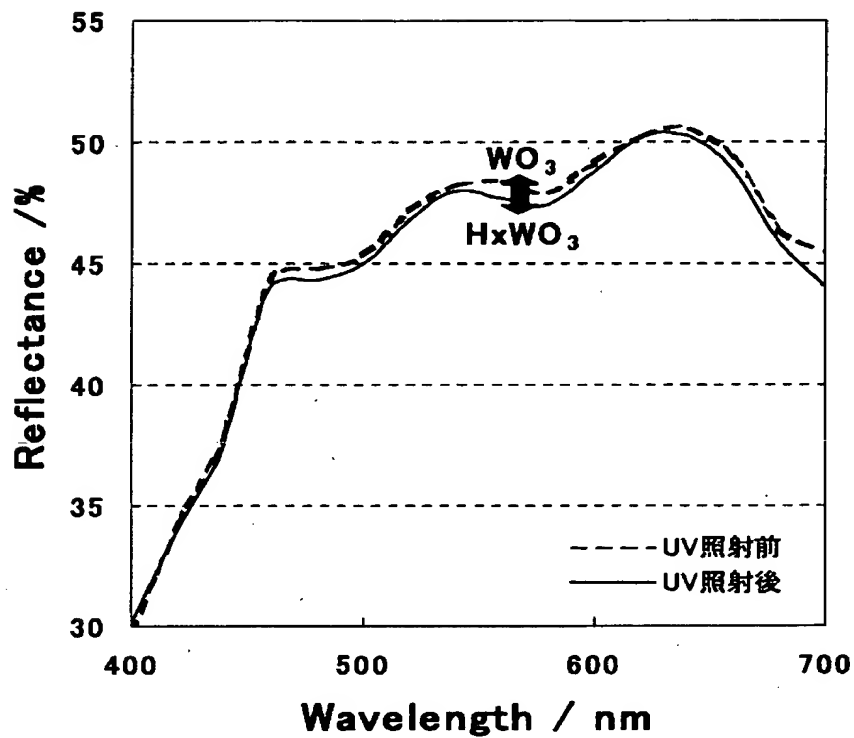
蒸留水中における TiO_2-WO_3 の紫外線照射による反射率変化 (ミックス型)

【図 6】



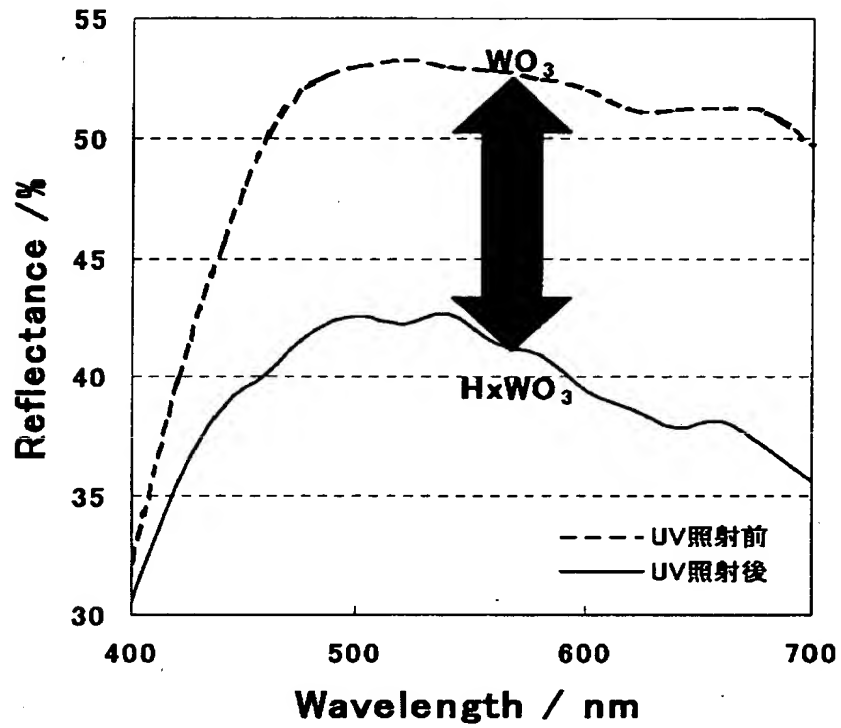
気相中における WO_3 の紫外線照射による反射率変化

【図 7】



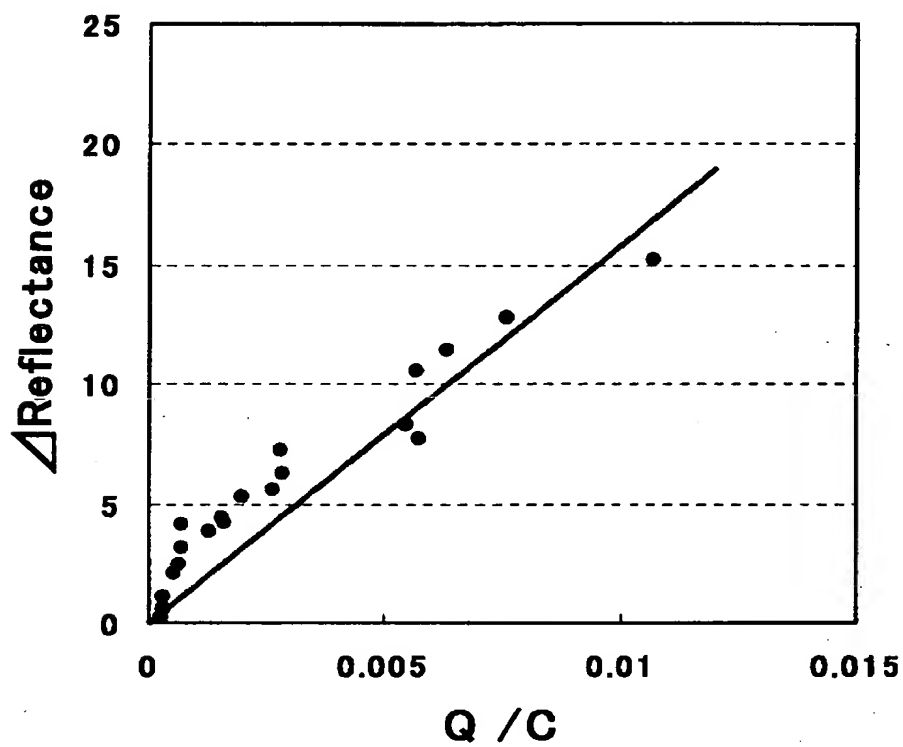
気相中における $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ の紫外線照射による反射率変化 (セパレート型)

【図 8】



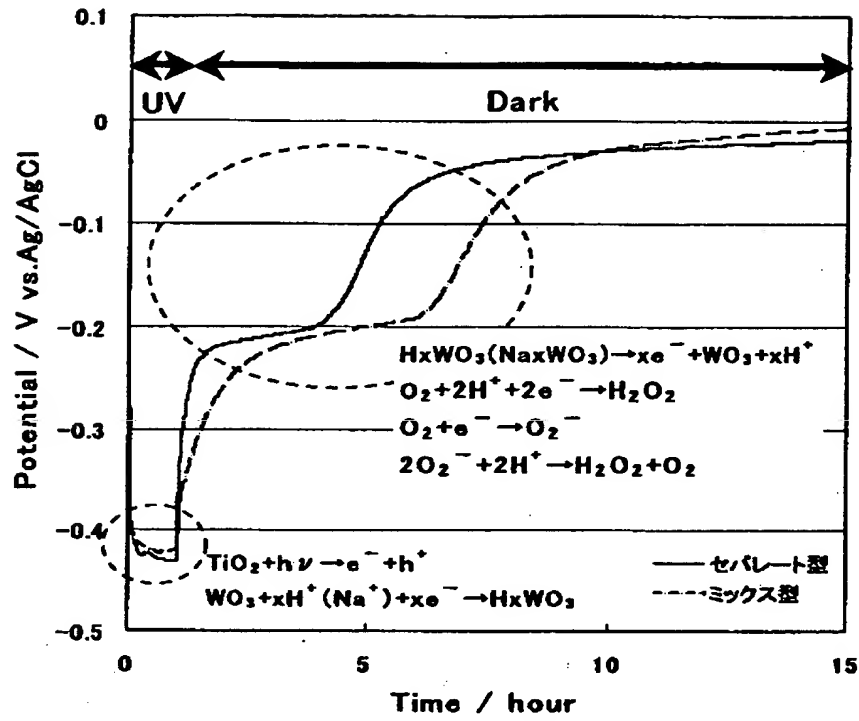
気相中における TiO_2-WO_3 の紫外線照射による反射率変化 (ミックス型)

【図 9】

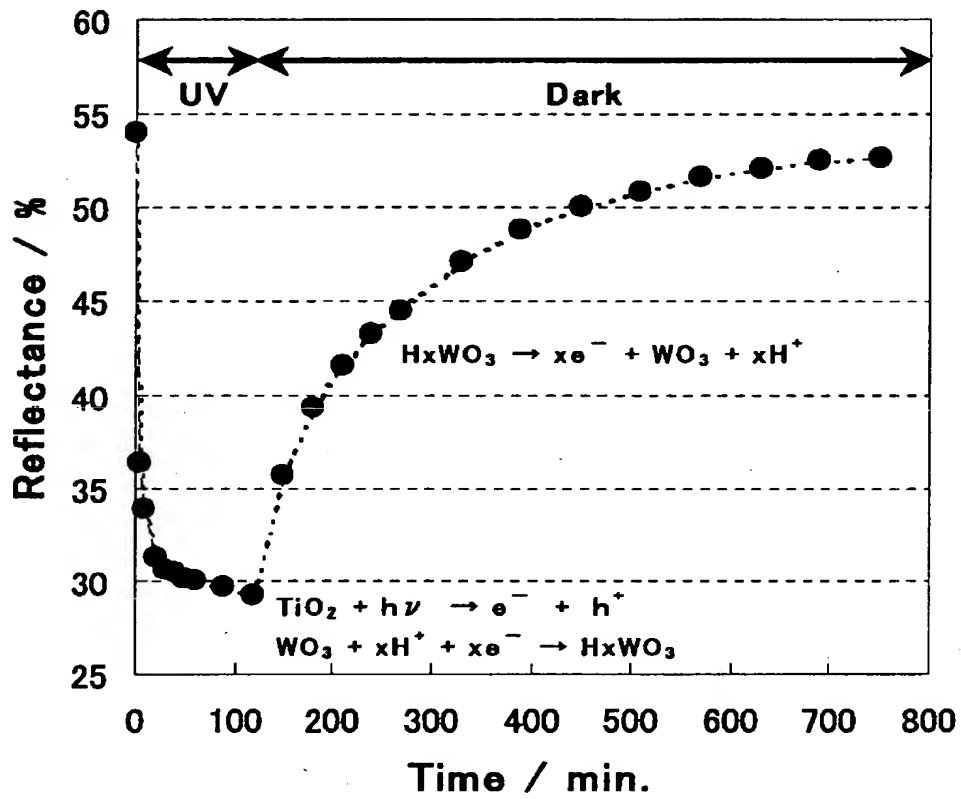


WO₃における充電量と着色量の関係

【図 10】

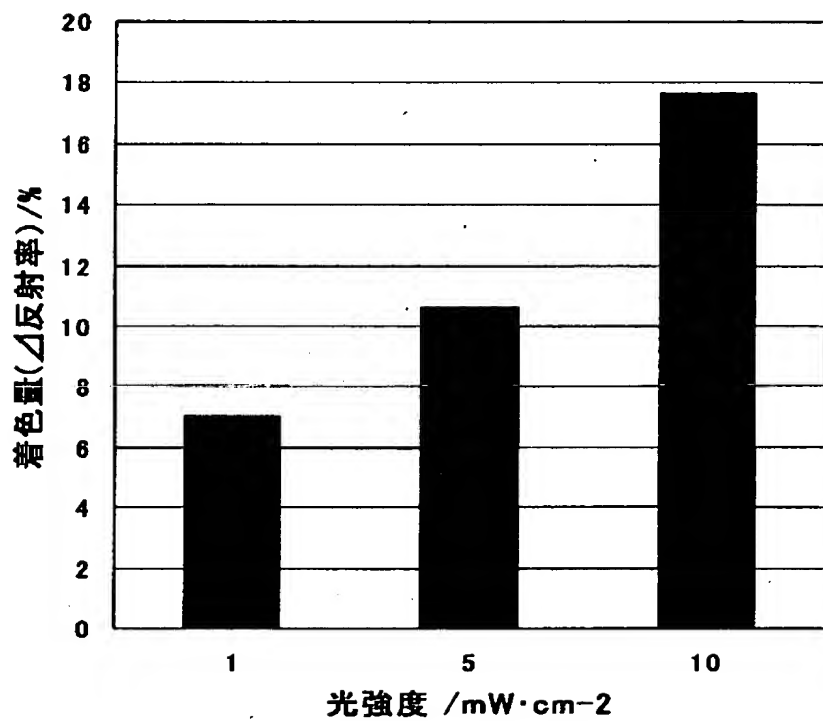


【図 1 1】



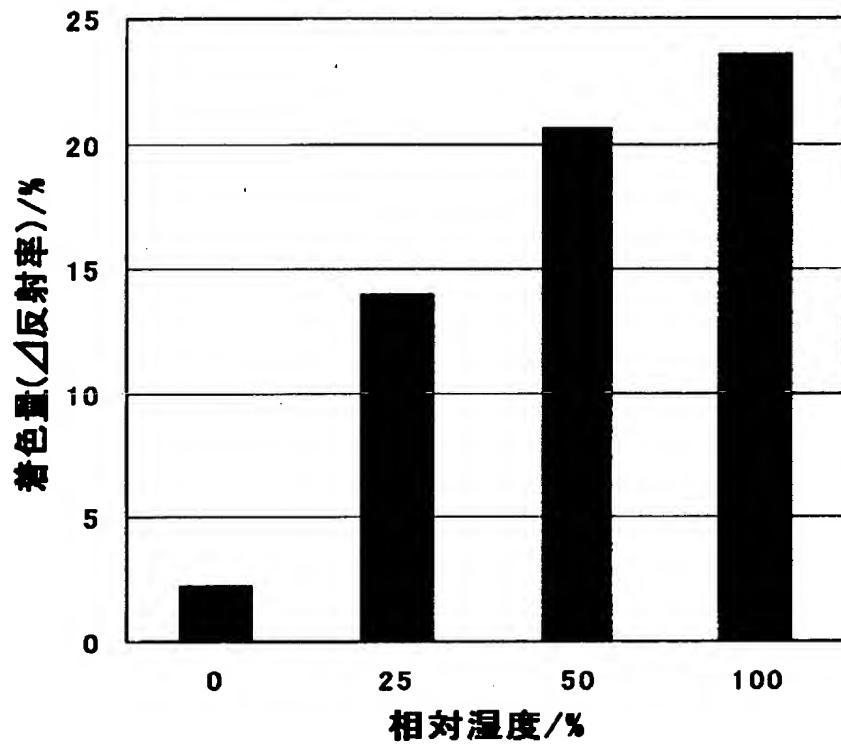
気相中における $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ への紫外線照射時および照射後の反射率経時変化

【図 12】



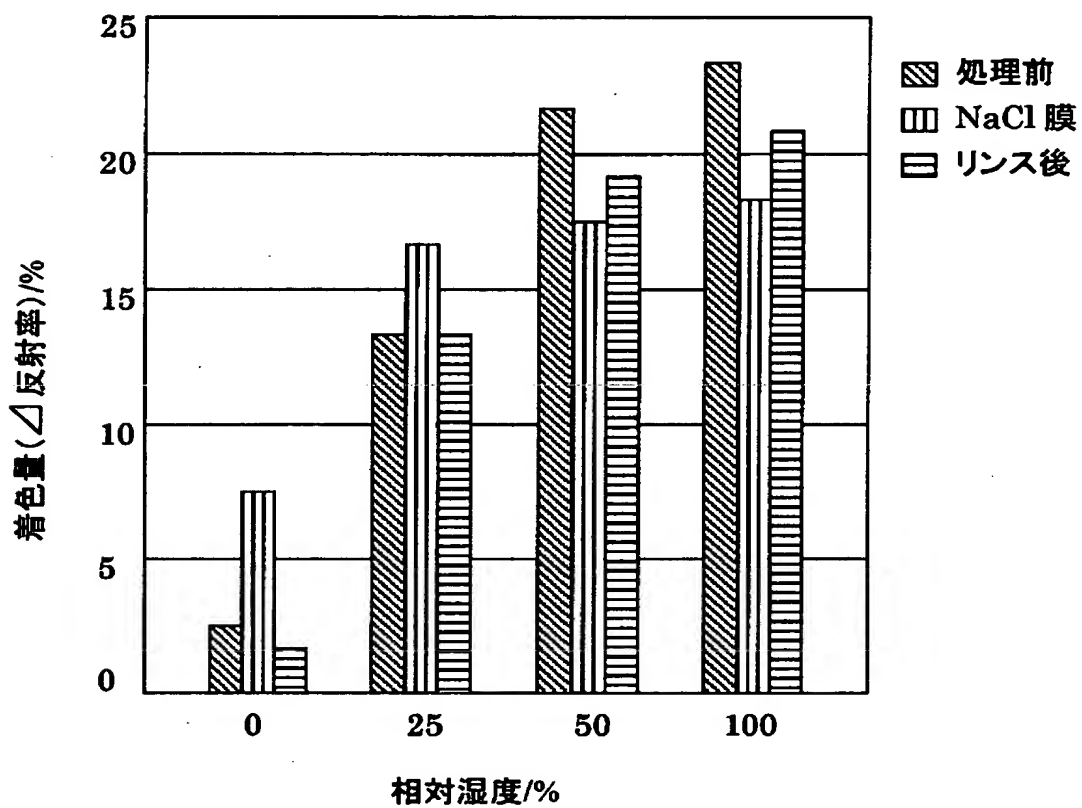
TiO₂-WO₃における照射紫外線強度と反射率の関係

【図 13】

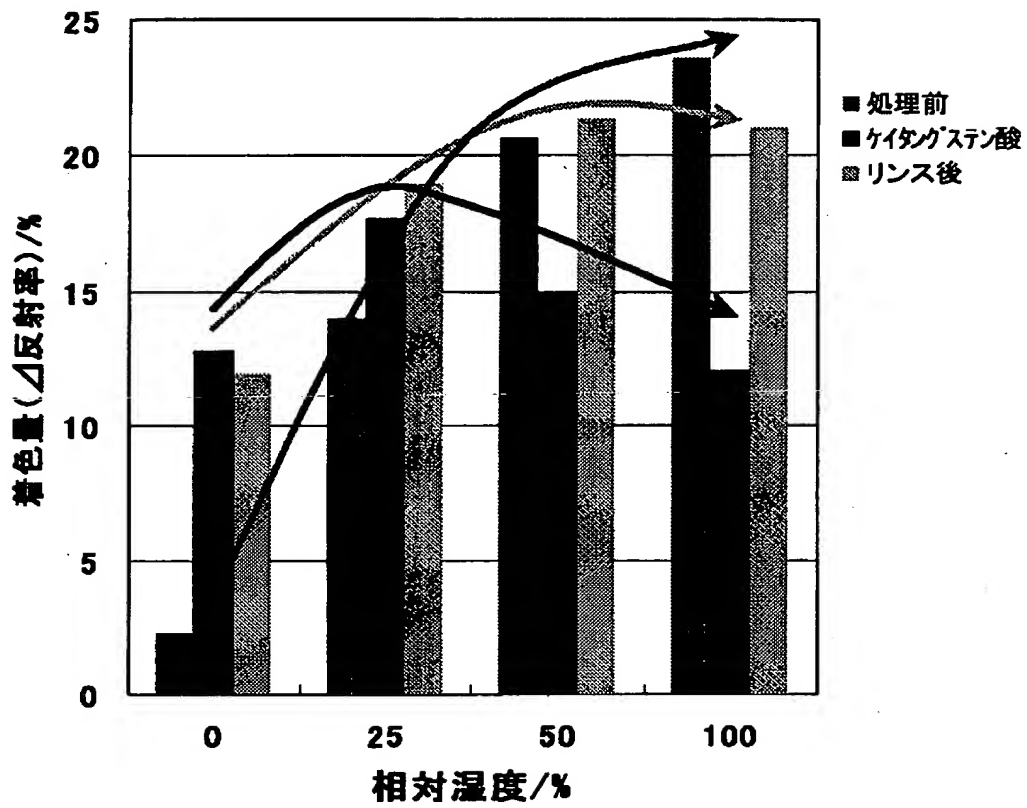


TiO₂-WO₃における湿度と反射率との関係

【図 1 4】



【図 15】



ヘテロポリ酸膜(ケイタングステン酸)表面処理前後およびリンス後の変色量変化

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光エネルギーを利用することで高い効率で結晶構造変化を引き起こし得るような、光反応性部材を提供する。

【解決手段】 本発明部材は、光照射時に励起されて電子を生成する光励起半導体、および光励起半導体の伝導帯の電位よりも正の酸化還元電位を有しており、還元時に陽イオンの存在下に結晶構造が変化する酸化還元材料を備えている。光照射時には光励起半導体からの電子を酸化還元材料に供給して酸化還元材料を還元すると共に、酸化還元材料の結晶構造が変化する。

【選択図】 図 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591115936]

1. 変更年月日 1991年 5月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子710-5
氏 名 藤嶋 昭

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591237917]

1. 変更年月日 1995年 6月22日

[変更理由] 住所変更

住 所 栃木県宇都宮市宝木町2丁目880番地

氏 名 光陽電気工事株式会社